

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-202401

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

G02B 1/11

B32B 7/02

B32B 9/00

C23C 14/06

(21)Application number : 2000-399954

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.2000

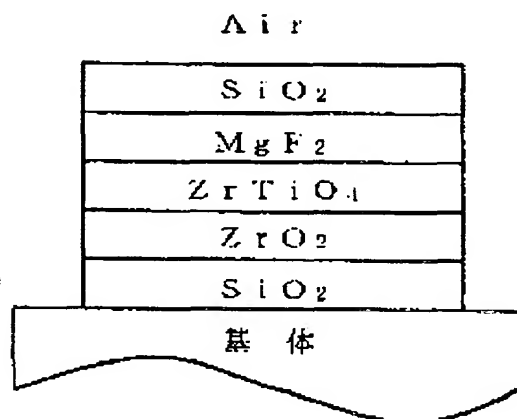
(72)Inventor : OKUMURA MASARU  
USUI IWAO

(54) REFLECTION PREVENTING FILM AND PLASTICS OPTICAL COMPONENT EQUIPPED WITH THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve reflection preventing performance of a reflection preventing film formed on a plastics substrate and at the same time to maintain and improve an adhesion property, surface hardness and moisture resistance thereof.

SOLUTION: The outermost layer of the reflection preventing film is a layer consisting essentially of  $\text{SiO}_2$  or  $\text{SiO}$ . The next layer is a layer consisting essentially of a fluoride selected from a group consisting of  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , and  $\text{SrF}_2$ . In this case,  $\text{MgF}_2$  is preferable as the fluoride owing to the easiness of treatment. Also the layer thickness of the outermost layer is preferably set to be in 20-60 nm range from the point of view of further improving the surface hardness and the moisture resistance thereof.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-202401

(P2002-202401A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	9/00	A 4 F 1 0 0
9/00		C 2 3 C 14/06	P 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/06		G 0 2 B 1/10	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-399954(P2000-399954)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 奥村 勝

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 白井 巖

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100085501

弁理士 佐野 静夫 (外1名)

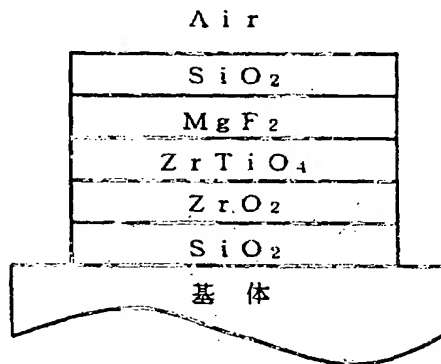
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜およびそれを備えたプラスチック光学部品

(57) 【要約】

【課題】 プラスチック基体上に形成する反射防止膜の反射防止性能を向上させると同時に、密着性、表面硬度、耐湿度性も維持・向上させる。

【解決手段】 反射防止膜の最外層をSiO<sub>2</sub>又はSiOを主成分とする層とし、その次の層をMgF<sub>2</sub>、Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>、AlF<sub>3</sub>、BaF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>及びSrF<sub>2</sub>からなる群から選ばれた1つのフッ化物を主成分とする層とする。ここで取り扱いが容易なことから前記フッ化物としてはMgF<sub>2</sub>が好ましい。また、表面硬度および耐湿度性の一層の向上を図る観点から、最外層の層厚を20～60nmの範囲とするのが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック基体に形成する反射防止膜であって、最外層をSiO<sub>2</sub>又はSiOを主成分とする層とし、その次の層をMgF<sub>2</sub>、Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>、AlF<sub>3</sub>、BaF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>及びSrF<sub>2</sub>からなる群から選ばれた1つのフッ化物を主成分とする層とすることを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 前記フッ化物がMgF<sub>2</sub>である請求項1記載の反射防止膜。

【請求項3】 SiO<sub>2</sub>又はSiOを主成分とする前記最外層の層厚が20～60nmの範囲である請求項1又は2記載の反射防止膜。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の反射防止膜をプラスチック基体上に形成したことを特徴とするプラスチック光学部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カメラや複写機、ファクシミリ、プリンターなどの光学機器、携帯電話などの表示部に用いられるプラスチック部品に形成する反射防止膜およびそれを備えたプラスチック光学部品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチックは、ガラスに比べて軽量で、加工性および耐衝撃性に優れ、プラスチック成形技術の進歩も相まって、近年では様々な用途に広く使用されている。光学の分野でも小型・軽量化の市場動向に合わせて、レンズやプリズム、携帯電話や携帯端末の表示画面の保護板などの光学部品にプラスチックが用いられるようになってきた。例えばプロジェクターの投影レンズといった従来はガラス製であった光学部品に、最近ではプラスチック製のものが用いられるようになってきた。またプラスチック材料には、ガラスでは作製が困難であった曲率の大きいレンズでも容易に作製できるという特長もある。

【0003】ところで、光学部品では反射を防止するために部品の基体表面に反射防止膜を形成することがある。この反射防止膜の最外層を屈折率の低い層にすると優れた反射防止効果が得られるため、従来のガラス製の光学部品では最外層を屈折率の低いMgF<sub>2</sub>で一般的に形成していた。このような反射防止膜の形成は通常、基体を300℃程度の高温に加熱して真空蒸着により行っていた。

【0004】ところがプラスチックはガラスに比べて耐熱性に劣るため前記温度まで加熱することができず、無加熱又は低温加熱で成膜しなければならない。このような成膜条件でMgF<sub>2</sub>層を形成すると、層の密着性や表面硬度、耐湿度性が低下し実使用に耐えなかった。そこで、プラスチック光学部品の場合には、無加熱または低温加熱での成膜でも優れた密着性、表面硬度、耐湿度性

が得られるSiO<sub>2</sub>を、MgF<sub>2</sub>に代えて最外層の材料として用いていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、SiO<sub>2</sub>とMgF<sub>2</sub>の屈折率を比較すると、SiO<sub>2</sub>が1.47～1.47であるのに対して、MgF<sub>2</sub>は1.38～1.39と低く、反射防止性能の点では屈折率の低いMgF<sub>2</sub>が優れている。

【0006】そこで本発明はこのような従来の問題に鑑みてなされたものであり、プラスチック基体上に形成する反射防止膜において、反射防止性能に優れると同時に、密着性、表面硬度、耐湿度性にも優れたものを提供することをその目的とするものである。また本発明の目的は、反射防止性能が優れると同時に、表面硬度、耐湿度性にも優れたプラスチック光学部品を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、プラスチック基体に形成する反射防止膜であって、最外層をSiO<sub>2</sub>又はSiOを主成分とする層（以下「SiO<sub>x</sub>層」と記すことがある）とし、その次の層をMgF<sub>2</sub>、Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>、AlF<sub>3</sub>、BaF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>及びSrF<sub>2</sub>からなる群から選ばれた1つのフッ化物を主成分とする層（以下「フッ化物層」と記すことがある）としたことを特徴とする反射防止膜が提供される。

【0008】ここで、取り扱いが容易であることから前記フッ化物の中でもMgF<sub>2</sub>が特に好ましい。また、表面硬度および耐湿度性の一層の向上を図る観点から、SiO<sub>2</sub>又はSiOを主成分とする前記最外層の層厚を20～60nmの範囲とするのが好ましい。

【0009】また本発明によれば、前記の反射防止膜をプラスチック基体上に形成したことを特徴とするプラスチック光学部品が提供される。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明者等はプラスチック基体上に形成する反射防止膜において、反射防止性能が優れると同時に、密着性、表面硬度、耐湿度性にも優れたものが得られないか鋭意検討を重ねた結果、無加熱又は低温加熱の成膜条件でも優れた表面硬度、耐湿度性を示すSiO<sub>x</sub>層を最外層とし、屈折率が低く優れた反射防止性能を有するフッ化物層をその次の層とすればよいことを見出し本発明をなすに至った。

【0011】すなわち、屈折率の低いフッ化物層を基体上に形成することにより反射防止性能を向上させる一方、無加熱又は低温加熱の成膜条件に起因する当該層の密着性、表面硬度、耐湿度性の低下という欠点を、前記成膜条件でも優れた密着性や表面硬度、耐湿度性を示すSiO<sub>x</sub>層を最外層として形成することにより解消したのである。

【0012】本発明の反射防止膜は、少なくとも最外層

として SiO<sub>x</sub> 層と、その次の層としてフッ化物層とを有すればよい。もちろん広帯域の光反射を防止するために、低屈折率層および高屈折率層を基体との間にさらに順次積層させた構造としても構わない。また SiO<sub>x</sub> 層とフッ化物層のそれぞれの層には、本発明の効果を害さない範囲において従来公知の添加物を添加しても構わない。

【0013】ここで基体と反射防止膜との密着性を向上させるために、基体と反射防止膜との間にいわゆる介在層を形成してもよい。ポリメチルメタクリレート (PMMA) やポリカーボネート (PC) などを基体材料として用いる場合、高温高湿など環境下では反射防止膜の基体との密着性が落ちることがある。そこで、SiO<sub>x</sub> 層や SiO<sub>2</sub> 層のケイ素酸化物層または TiO<sub>x</sub> 層や TiO<sub>2</sub> 層、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層のチタン酸化物層を介在層として基体上に形成し、反射防止膜と基体との密着性を向上させてもよい。なおチタン酸化物層は介在層としての役割を果たすと同時に高屈折率層として反射防止の役割をも果たす。

【0014】また基体と反射防止膜との密着性を一層向上させるために、エネルギー線照射処理や薬品処理などで基体表面を表面改質処理してもよい。エネルギー線照射処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理などが挙げられる。

【0015】基体上に SiO<sub>x</sub> 層およびフッ化物層を形成する方法に特に限定はなく、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングといった物理的蒸着など従来公知の薄膜形成方法を用いることができる。これらの中でもフッ化物が分解しにくい真空蒸着が推奨される。真空蒸着は、真空中で蒸着材料を加熱し、発生した蒸気を基体上に凝縮・付着させて薄膜を形成する方法である。蒸着材料の加熱方法には、抵抗加熱、外熱ルツボ、電子ビーム、高周波、レーザーなどの各種方法があるが、本発明の反射防止膜に用いる材料の場合には、電子ビームによる加熱が好ましい。具体的な蒸着条件として、真空度は  $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$  Pa 程度である。蒸着中は真空度が一定となるように電磁弁を制御して導入酸素量を調整する。そして層厚モニターにより所定層厚となったところでシャッターを閉じて蒸着を終了する。

【0016】SiO<sub>x</sub> 層の層厚としては特に限定はないが 20 ~ 60 nm の範囲が好ましい。SiO<sub>x</sub> 層の層厚が 20 nm 未満であると基体全体を均一に被覆できないおそれがある。他方、層厚が 60 nm を超えると反射防止性能が低下するからである。

【0017】またフッ化物層の層厚としては特に限定はないが、反射防止性能を高める観点から、SiO<sub>x</sub> 層とフッ化物層との光学的層厚が 0.2λ ~ 0.25λ の範囲となるようにするのが好ましい。

【0018】本発明で利用できるプラスチックとしては、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリカー

ボネート、ポリスチレン、非晶質ポリオレフィンなどが挙げられる。またプラスチック基体の成形方法としては特に限定はなく、従来公知の成形方法、例えば注型法、射出成形法、プレス成形法などを用いることができる。

【0019】本発明のプラスチック光学部品の用途としては、例えばレンズやプリズム、携帯電話・携帯端末機の表示部の保護板などが挙げられる。

【0020】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に述べる。なお、下記実施例は本発明を何ら制限するものではなく、前後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは本発明の技術的範囲に包含される。

【0021】実施例 1

PMMA (屈折率: 1.49) からなる板状基体を真空蒸着器内に配設し、真空度を  $1 \times 10^{-3}$  Pa とした後、表 1 に示す材料を基体上に常温で順に蒸着し、反射防止膜を形成した。形成した反射防止膜の概略構成図を図 1 に示す。なお、各層の蒸着材料の加熱・蒸発は電子ビームで行い、真空槽内部の真空度が常に  $1 \times 10^{-3}$  Pa となるように、真空計と連動させて電磁弁を制御し導入酸素量を調整した。作製したサンプルの反射防止膜の分光反射特性を測定した。測定結果を図 2 に示す。なお、λ<sub>0</sub>: 550 nm、入射角: 0° である。また作製したサンプルの物性を下記試験方法で評価した。評価結果を表 4 に示す。なお、この物性試験はサンプルを 20 枚作製して各サンプルについて評価したものである。

【0022】(耐久性試験) 作製したサンプルを温度 70℃、湿度 80% に設定された恒温槽に 500 時間放置した後、反射防止膜の外観を目視で観察し、試験前後での状態変化を調べた。

【0023】(密着性試験) 反射防止膜の表面にテープ (「Lバック」ニチバン社製) を指の腹でしっかりと貼り付けた後、膜面に対して垂直方向にテープを瞬時に引き剥がし、膜が剥離していないかどうかを目視で調べた。

【0024】(耐熱性試験) 作製したサンプルを温度 85℃ のオープンの中に 250 時間放置した後、反射防止膜の外観を目視で観察し、試験前後での状態変化を調べた。

【0025】(表面硬度試験) 溶剤を付けたさらし布に約 5 N の加重をかけて反射防止膜上を 20 往復こすった後、反射防止膜の外観を目視で観察し、試験前後での状態変化を調べた。

【0026】

【表 1】

	屈折率 n	層厚 d(nm)	光学的層厚 n·d
SiO <sub>2</sub>	1.470	30	0.080λ <sub>0</sub>
MgF <sub>2</sub>	1.385	55	0.137λ <sub>0</sub>
ZrTiO <sub>4</sub>	2.000	72	0.263λ <sub>0</sub>
ZrO <sub>2</sub>	1.900	61	0.211λ <sub>0</sub>
SiO <sub>2</sub>	1.470	347	0.928λ <sub>0</sub>
基板	1.490		

## 【0027】実施例2

蒸着材料として表2に示したものを使用した以外、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。形成した反射防止膜の概略構成図を図3に示す。作製したサンプルの反射防止膜の分光反射特性を図4に示す。また、作製したサンプルの物性を実施例1と同様の試験方法で評価した。評価結果を表4に示す。

## 【0028】

## 【表2】

	屈折率 n	層厚 d(nm)	光学的層厚 n·d
SiO <sub>2</sub>	1.460	30	0.080λ <sub>0</sub>
MgF <sub>2</sub>	1.385	61	0.162λ <sub>0</sub>
TiO <sub>2</sub>	2.160	44	0.170λ <sub>0</sub>
SiO <sub>2</sub>	1.460	8	0.017λ <sub>0</sub>
TiO <sub>2</sub>	2.150	75	0.293λ <sub>0</sub>
SiO <sub>2</sub>	1.460	30	0.080λ <sub>0</sub>
TiO <sub>2</sub>	2.150	16	0.060λ <sub>0</sub>
基板	1.490		

信頼性	実施例1	実施例2	実施例3
耐久性試験	20/20 : OK	20/20 : OK	20/20 : OK
密着性試験	20/20 : OK	20/20 : OK	20/20 : OK
耐熱性試験	20/20 : OK	20/20 : OK	20/20 : OK
表面硬度試験	20/20 : OK	20/20 : OK	20/20 : OK

## 【0032】比較例1

蒸着材料として表5に示したものを使用した以外、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。形成した反射防止膜の概略構成図を図7に示す。作製したサンプルの反射防止膜の分光反射特性を図8に示す。

## 【0033】

## 【表5】

	屈折率 n	層厚 d(nm)	光学的層厚 n·d
SiO <sub>2</sub>	1.470	87	0.232λ <sub>0</sub>
ZrTiO <sub>4</sub>	2.000	64	0.232λ <sub>0</sub>
ZrO <sub>2</sub>	1.900	67	0.232λ <sub>0</sub>
SiO <sub>2</sub>	1.470	347	0.927λ <sub>0</sub>
基板	1.490		

## 【0034】比較例2

蒸着材料として表6に示したものを使用した以外、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。形成した反射防止膜の概略構成図を図9に示す。作製したサンプルの反射防止膜の分光反射特性を図10に示す。

## 【0035】

## 【0029】実施例3

蒸着材料として表3に示したものを使用した以外、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。形成した反射防止膜の概略構成図を図5に示す。作製したサンプルの反射防止膜の分光反射特性を図6に示す。また、作製したサンプルの物性を実施例1と同様の試験方法で評価した。評価結果を表4に示す。

## 【0030】

## 【表3】

	屈折率 n	層厚 d(nm)	光学的層厚 n·d
SiO <sub>2</sub>	1.470	30	0.080λ <sub>0</sub>
MgF <sub>2</sub>	1.385	70	0.176λ <sub>0</sub>
TiO <sub>2</sub>	2.000	46	0.167λ <sub>0</sub>
SiO <sub>2</sub>	1.470	38	0.100λ <sub>0</sub>
TiO <sub>2</sub>	2.000	27	0.097λ <sub>0</sub>
基板	1.490		

## 【0031】

## 【表4】

## 【表6】

	屈折率 n	層厚 d(nm)	光学的層厚 n·d
SiO <sub>2</sub>	1.460	84	0.233λ <sub>0</sub>
TiO <sub>2</sub>	2.150	106	0.414λ <sub>0</sub>
SiO <sub>2</sub>	1.460	21	0.066λ <sub>0</sub>
TiO <sub>2</sub>	2.150	12	0.047λ <sub>0</sub>
SiO <sub>2</sub>	1.460	166	0.441λ <sub>0</sub>
TiO <sub>2</sub>	2.150	5	0.020λ <sub>0</sub>
基板	1.490		

## 【0036】比較例3

蒸着材料として表7に示したものを使用した以外、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。形成した反射防止膜の概略構成図を図11に示す。作製したサンプルの反射防止膜の分光反射特性を図12に示す。

## 【0037】

## 【表7】

	屈折率 n	層厚 d(nm)	光学的層厚 n・d
SiO <sub>2</sub>	1.470	101	0.270λ <sub>0</sub>
TiO <sub>2</sub>	2.000	42	0.151λ <sub>0</sub>
SiO <sub>2</sub>	1.470	188	0.503λ <sub>0</sub>
TiO <sub>2</sub>	2.000	131	0.475λ <sub>0</sub>
基板	1.490		

【0038】

【表8】

平均反射率(450～650nm) 単位:%			
実施例1	0.48	比較例1	1.09
実施例2	0.18	比較例2	0.44
実施例3	0.21	比較例3	1.02

【0039】表4から明らかなように、実施例1～3の反射防止膜では耐久性、密着性、耐熱性、表面硬度のいずれの特性についても優れた結果が得られた。

【0040】また実施例1～3と比較例1～3の反射防止膜はそれぞれ対応しており、その層構成の違いは、最外層の次の層としてMgF<sub>2</sub>の層があるかないかの違いである。波長450～650nmの範囲でのそれぞれの反射防止膜の平均反射率を示した表8をみると、最外層にSiO<sub>2</sub>層、その次の層にMgF<sub>2</sub>層を形成した実施例1～3の反射防止膜の平均反射率は、MgF<sub>2</sub>層を形成しなかった比較例1～3のそれに比べ半分以下と格段に低い値であった。

【0041】

【発明の効果】本発明の反射防止膜では、最外層をSiO<sub>x</sub>層とし、その次の層をフッ化物層としたので、反射防止性能に優れると同時に、密着性、表面硬度、耐湿度

性にも優れる。またフッ化物の中でもMgF<sub>2</sub>を用いると物質の取り扱いが容易となり、作業がしやすくなる。また、SiO<sub>x</sub>層の層厚を20～60nmの範囲とすると、表面硬度および耐湿度性の一層の向上が図れる。

【0042】また本発明のプラスチック光学部品では、前記の反射防止膜をプラスチック基体上に形成したので、反射防止性能が優れると同時に、表面硬度、耐湿度性にも優れる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】 実施例1の反射防止膜の概略構成図である。

【図2】 実施例1の反射防止膜の分光反射特性図である。

【図3】 実施例2の反射防止膜の概略構成図である。

【図4】 実施例2の反射防止膜の分光反射特性図である。

【図5】 実施例3の反射防止膜の概略構成図である。

【図6】 実施例3の反射防止膜の分光反射特性図である。

【図7】 比較例1の反射防止膜の概略構成図である。

20 【図8】 比較例1の反射防止膜の分光反射特性図である。

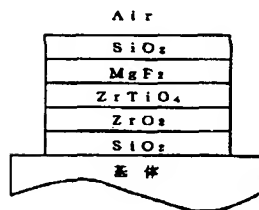
【図9】 比較例2の反射防止膜の概略構成図である。

【図10】 比較例2の反射防止膜の分光反射特性図である。

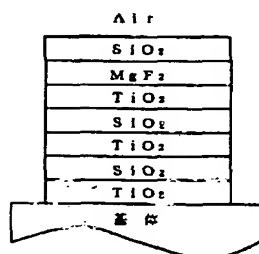
【図11】 比較例3の反射防止膜の概略構成図である。

【図12】 比較例3の反射防止膜の分光反射特性図である。

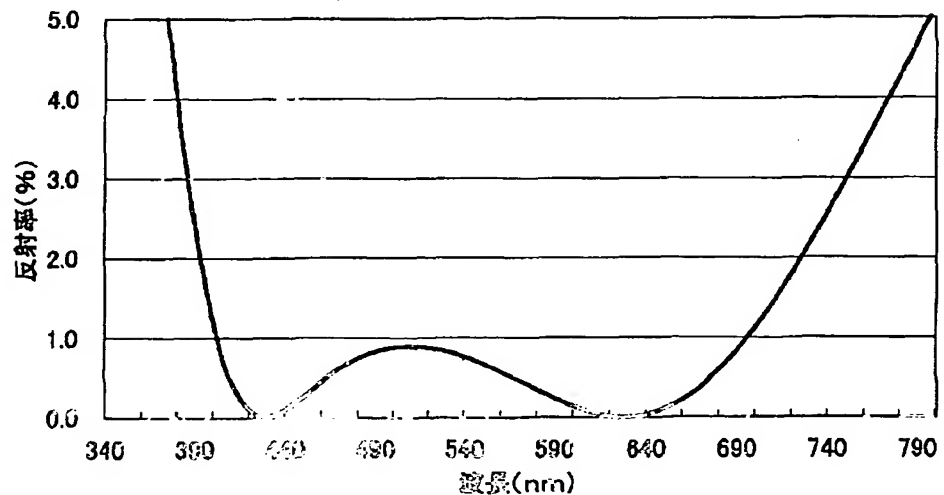
【図1】



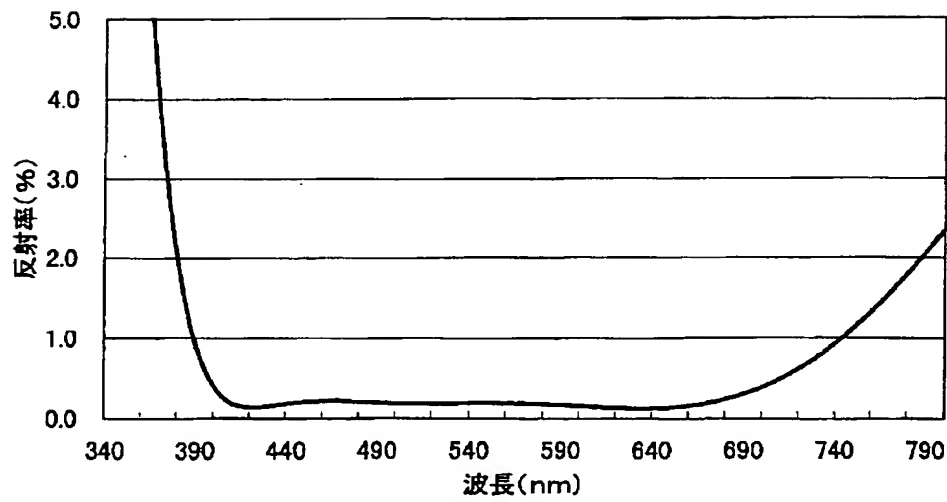
【図3】



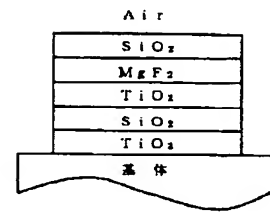
【図2】



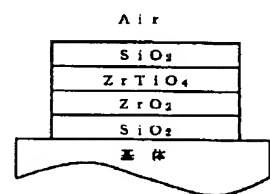
【図4】



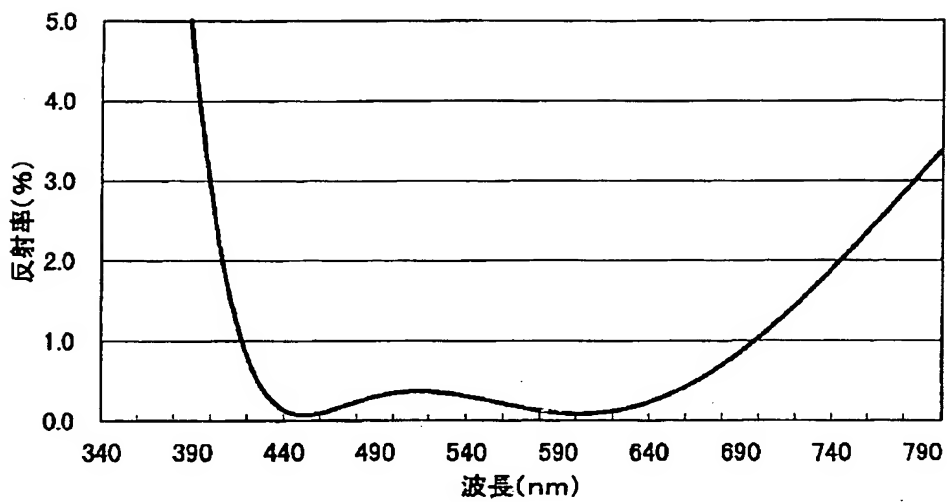
【図5】



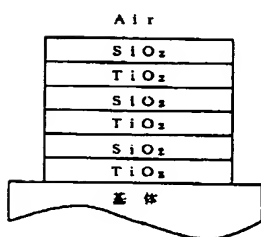
【図7】



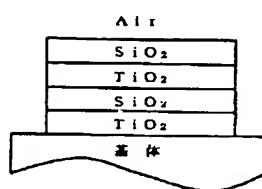
【図6】



【図9】

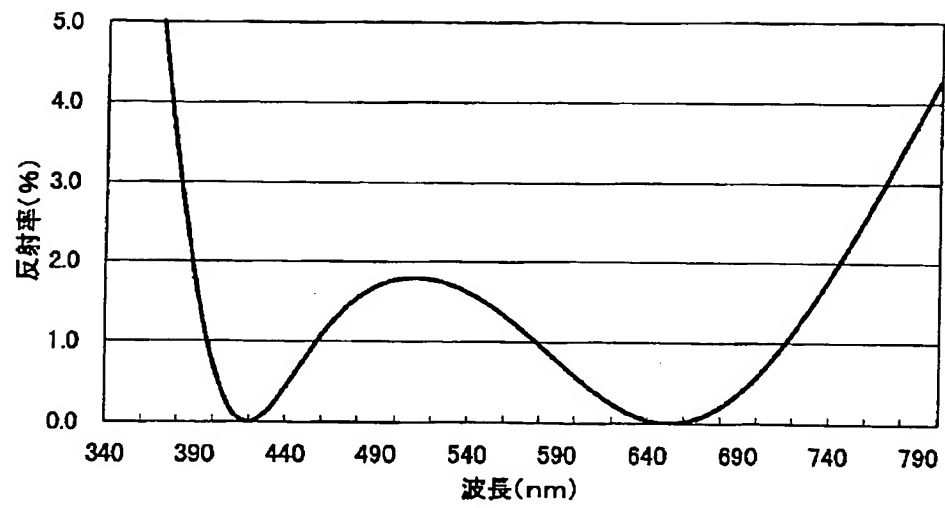


【図11】

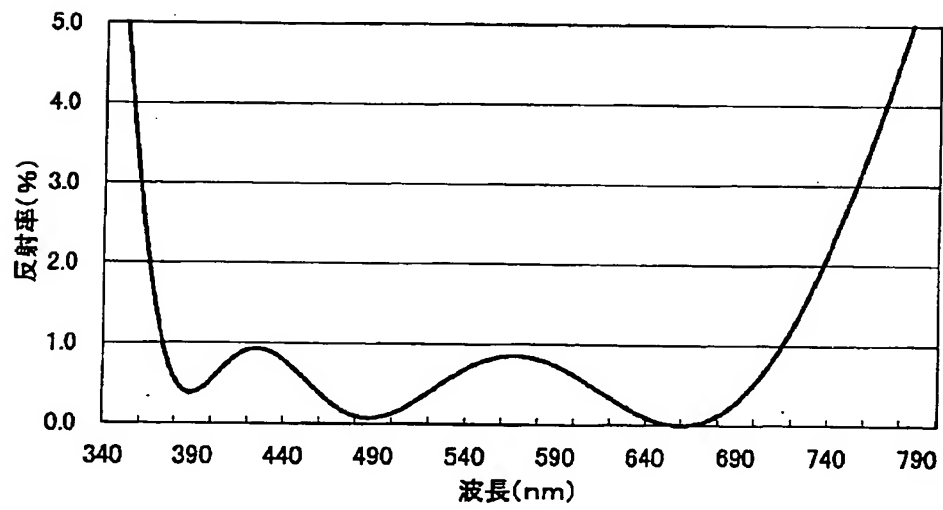




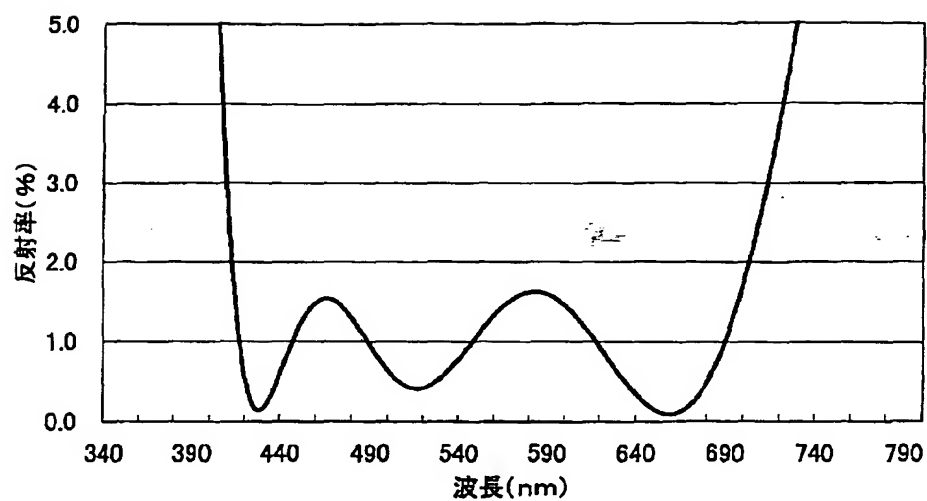
【図 8】



【図 10】



【図 12】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2K009 AA02 AA07 AA08 AA09 BB13  
BB14 BB24 CC03 CC06 DD03  
DD04 DD07  
4F100 AA05C AA06C AA20B AA25  
AA27 AA34 AK01A AT00A  
BA03 BA07 BA10B EH66  
GB41 JB07 JK12 JN06  
4K029 AA11 BA42 BA46 BB02 BC07  
BD00